

IAP6 Rec'd PCT/PTO 17 AUG 2006

Spaltung oligomerer (Meth)Acrylsäure in flüssiger Phase unter Druck

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Spaltung von (Meth)Acrylsäure-Oligomeren in flüssiger Phase, die Verwendung von Wasser gegebenenfalls mit einer protischen Verbindung als Spaltmittel zur Spaltung von (Meth)Acrylsäure-Oligomeren, eine Vorrichtung zur (Meth)Acrylsäure-Synthese, die Verwendung dieser Vorrichtung zur Herstellung von (Meth)Acrylsäure sowie (Meth)Acrylsäure, die unter Verwendung dieser Vorrichtung hergestellt worden ist.

„(Meth)Acrylsäure“ wird in diesem Text für die Verbindungen mit den Nomenklaturnamen „Methacrylsäure“ und „Acrylsäure“ verwendet. Von beiden Verbindungen ist die Acrylsäure erfindungsgemäß bevorzugt. Weiterhin wird in diesem Text der Begriff „Oligomer(e)“ für Verbindungen verwandt, die zwei oder mehr Wiederholungen einer Atomsequenz in einem Molekül aufweisen. Unter diesen Begriff fallen insbesondere Moleküle, die auf mindestens zwei Monomeren, insbesondere (Meth)Acrylsäure, basieren.

Acrylsäure wird üblicherweise durch katalytische Gasphasenoxidation von Propylen mit einem sauerstoffhaltigen Gas erhalten. Dabei wird in einem zweistufigen Prozess das Propylen zunächst auf katalytischem Weg zu Acrolein oxidiert, welches anschließend in einer zweiten Verfahrensstufe ebenfalls unter Einsatz von Katalysatoren zur Acrylsäure umgesetzt wird. Die so erhaltene Acrylsäure wird durch Absorption mit Wasser in Form einer wässrigen Lösung aus dem gasförmigen Reaktionsgemisch entfernt. Anschließend erfolgt die Aufreinigung der Acrylsäure durch Destillation der Acrylsäurelösung in einer Rektifikationskolonne, durch Extraktion mit geeigneten Extraktionsmitteln oder durch Kristallisierungsverfahren. In vergleichbarer Weise erfolgt die Synthese von Methacrylsäure durch katalytische Oxidation von Isobutylein, tert-Butanol, Methacrolein oder Isobutyraldehyd in der Gasphase.

- (Meth)Acrylsäure neigt jedoch sehr schnell zur Oligomerenbildung oder gar Polymerisation, so dass sich vor allem bei der Oxidation der vorstehend genannten Ausgangsverbindungen, aber auch bei der destillativen Aufarbeitung
- 5 der (Meth)Acrylsäurelösung, häufig (Meth)Acrylsäure-Oligomere, wie etwa (Meth)Acrylsäure-Dimere oder (Meth)Acrylsäure-Trimere, als störende Nebenprodukte bilden. Durch die Bildung dieser Verbindungen wird die Ausbeute an monomerer (Meth)Acrylsäure bei der (Meth)Acrylsäureherstellung merklich gemindert. Neben der (Meth)Acrylsäure-Synthese kommt es auch bei der
- 10 Herstellung von (Meth)Acrylsäureestern durch Umsetzung von (Meth)acrylsäure mit geeigneten Alkoholen unter Erhitzen in Gegenwart von Katalysatoren zur Bildung von (Meth)acrylsäure-Oligomeren, die in diesem Fall in Form von Estern vorliegen.
- 15 Das Vorliegen von (Meth)Acrylsäure-Oligomeren wirkt sich insbesondere bei der Herstellung von absorbierenden Polymeren und die dadurch erhältlichen absorbierenden Polymere nachteilig aus. So steigt mit zunehmenden Gehalt an (Meth)Acrylsäure-Oligomeren die Menge an nach der Herstellung des absorbierenden Polymers in diesem vorhandenen Restmonomeren. Dieses ist
- 20 insbesondere bei der Verwendung der absorbierenden Polymere im Babyhygieneartikelbereich nachteilhaft, da bei Windeln besonders hohe Anforderungen an die Reinheit der in den Windeln eingesetzten Polymere gestellt werden.
- 25 Das Verwerfen der (Meth)Acrylsäure-Oligomere ist jedoch unwirtschaftlich. Insbesondere ist damit ein großer Verlust an (Meth)Acrylsäure verbunden. Daher werden im Stand der Technik zahlreiche Verfahren beschrieben, die eine Spaltung der (Meth)Acrylsäure-Oligomere in (Meth)Acrylsäuremomomere und somit die Rückgewinnung der (Meth)Acrylsäure ermöglichen sollen. Zur Anwendung
- 30 kommen dabei kontinuierliche und nichtkontinuierliche Verfahren, bei denen die (Meth)Acrylsäure-Oligomere in der Gasphase oder aber in flüssiger Phase in

Gegenwart oder in Abwesenheit von Katalysatoren in der Regel bei erhöhten Temperaturen und unter Druck gespalten werden.

So beschreibt US 4,317,926 die nichtkatalytische Spaltung von Acrylsäure-Dimeren in flüssiger Phase bei einem Druck von 20 bis 500 mmHg und bei einer Temperatur in einem Bereich von 120 bis 220°C. Dabei sind Verweilzeiten der Dimeren in dem Spaltreaktor in einem Bereich von 3 bis 8 Stunden erforderlich. Anorganische Kupferverbindungen begünstigen die Spaltung bei dem in diesem Dokument beschriebenen Verfahren.

10

US 5,734,075 beschreibt die nichtkatalytische Spaltung von Acrylsäure-Dimeren in der Gasphase bei einer Temperatur in einem Bereich von 140 bis 260°C. Die Monomerrückgewinnungsrate verbessert sich bei dem in dieser Schrift beschriebenen Verfahren, wenn Mischungen aus Rückständen der Acrylsäuresynthese und der Acrylsäureestersynthese eingesetzt werden. Die Verweilzeit der Dimeren im Spaltreaktor liegt zwischen 0,5 und 3 Stunden, wobei bis zu 80 Gew.-% der Dimeren gespalten werden. Dieses Dokument offenbart nicht, dass die Spaltung bei Überdruck durchgeführt wird.

US 3,086,046 beschreibt die nichtkatalytische, kontinuierliche Spaltung von Acrylsäure bei einem Druck von 5 bis 150 mmHg und bei einer Temperatur in einem Bereich von 350 bis 650°C. Die Verweilzeit der Dimeren im Spaltrohr liegt in einem Bereich zwischen 0,5 und 2 s. Das in diesem Dokument beschriebene Verfahren ist allerdings nur für Acrylsäure-Rückstände geeignet, die eine niedrige Molekularmasse aufweisen (höchstens Acrylsäure-Dimere).

US 3,868,410 beschreibt die Spaltung von Oligomeren, die bei der Veresterung von Acrylsäuremonomeren mit einem Alkohol gebildet werden. Die Spaltung erfolgt dabei durch Umsetzung des bei der Veresterungsreaktion gebildeten Sumpfproduktes mit geeigneten sauren Katalysatoren. Der Einsatz von Wasser bei der Spaltreaktion wird nicht offenbart.

EP-A-0 751 759 beschreibt die katalytische Spaltung von Acrylsäure-Dimeren in der Gasphase mittels eines Kreislaufreaktors mit einem Festbett bei einem Druck in einem Bereich von 100 bis 250 mbar und bei einer Temperatur in einem Bereich von 200 bis 400°C. Als Katalysatoren werden Oxide der Alkali- oder 5 Erdalkalimetalle, wie etwa MgO, eingesetzt.

Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, ein gegenüber den im Stand der Technik beschriebenen Verfahren verbessertes Verfahren zur Spaltung von (Meth)Acrylsäure-Oligomeren bereitzustellen.

10 Auch lag der vorliegenden Erfindung die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren bereitzustellen, bei dem auch ohne Zusatz von metallischen Katalysatoren eine effektive Oligomerenspaltung ermöglicht werden kann.

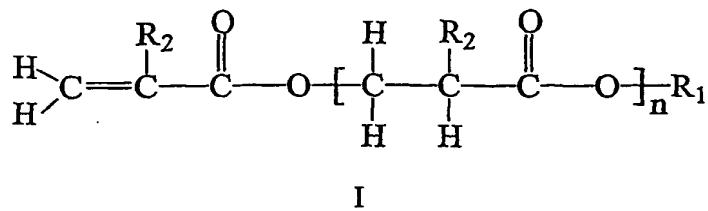
15 Eine weitere, der vorliegenden Erfindung zugrunde liegende Aufgabe bestand darin, ein Verfahren anzugeben, mit dem gezielt (Meth)Acrylsäureester oder (Meth)Acrylsäureamide aus (Meth)Acrylsäure-Oligomeren erhalten werden können.

20 Es bestand eine weitere, der vorliegenden Erfindung zugrunde liegende Aufgabe darin, ein Verfahren zur Spaltung von (Meth)Acrylsäure-Oligomeren bereitzustellen, welches nicht nur die Spaltung der Oligomere in (Meth)Acrylsäure ermöglicht, sondern welches auch eine Spaltung der Oligomere unter Bildung monomerer (Meth)Acrylsäureester ermöglicht.

25 Diese Aufgaben werden gelöst durch ein Verfahren, eine Vorrichtung, eine (Meth)Acrylsäure, durch Fasern, Formkörper, Filme, Schäume, superabsorbierende Polymere oder Hygieneartikel und den nachfolgenden Ausführungen. Weitere vorteilhafte Ausführungsformen und Weiterbildungen 30 sind Gegenstand der jeweils abhängigen Ansprüche und der nachfolgenden Ausführungen, die jeweils einzeln angewandt oder beliebig miteinander kombiniert werden können.

Diese Aufgaben werden insbesondere gelöst durch ein Verfahren zur Spaltung eines (Meth)Acrylsäure-Oligomeren der Struktur I

5



worin

R_1 ein Wasserstoffatom oder eine C_1 - bis C_{10} -Alkylgruppe, vorzugsweise eine C_2 - bis C_8 -Alkylgruppe, besonders bevorzugt eine C_2 - bis C_4 -Alkylgruppe ist,

R_2 ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe ist, und

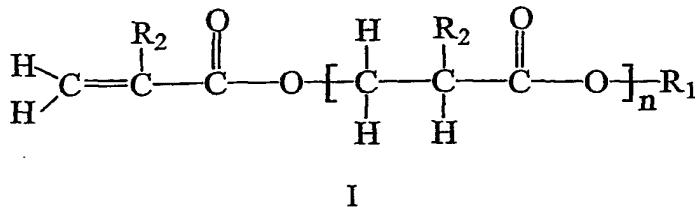
15 n eine ganze Zahl in einem Bereich zwischen 1 und 20, vorzugsweise in einem Bereich von 1 bis 15 und besonders bevorzugt in einem Bereich von 1 bis 10 ist,

20 wobei die (Meth)Acrylsäure-Oligomeren bei einem Druck von mindestens 1 bar, bevorzugt von mindestens 10 bar und darüber hinaus bevorzugt von mindestens 80 bar, wobei ein Druck von 1.000 bar, besonders bevorzugt von 800 bar und darüber hinaus bevorzugt von 600 bar nicht überschritten wird, auf eine Temperatur von mindestens 50°C , besonders bevorzugt auf eine Temperatur von mindestens 150°C und darüber hinaus bevorzugt auf eine Temperatur von mindestens 250°C , wobei eine Temperatur von 500°C , besonders bevorzugt von 400°C und darüber hinaus bevorzugt von 300°C nicht überschritten wird, erhitzt werden.

Gemäß einer besonderen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens

erfolgt die Spaltung der (Meth)Acrylsäure-Oligomeren in Gegenwart eines Spaltmittels. Die vorliegende Erfindung betrifft demnach auch ein Verfahren zur Spaltung eines (Meth)Acrylsäure-Oligomeren der Struktur I

5



worin

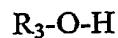
10 R₁ ein Wasserstoffatom oder eine C₁- bis C₁₀-Alkylgruppe, vorzugsweise eine C₂- bis C₈-Alkylgruppe, besonders bevorzugt eine C₂- bis C₄-Alkylgruppe ist,

15 R₂ ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe ist, und

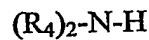
20 n eine ganze Zahl in einem Bereich zwischen 1 und 20, vorzugsweise in einem Bereich von 1 bis 15 und besonders bevorzugt in einem Bereich von 1 bis 10 ist,

mit einem Spaltmittel der Struktur II

20



oder der Struktur III



25 worin

R₃ ein Wasserstoffatom, eine C₁- bis C₁₂-Alkylgruppe, besonders bevorzugt eine C₂- bis C₈-Alkylgruppe und darüber hinaus bevorzugt eine C₂- bis C₄-Alkylgruppe, oder aber eine -C_xH_{2x}-OH-Gruppe ist, wobei x eine ganze

Zahl in einem Bereich von 1 bis 12, vorzugsweise in einem Bereich von 2 bis 8 und besonders bevorzugt in einem Bereich von 2 bis 4 ist, und

R₄ ein Wasserstoffatom oder eine C₁- bis C₁₂-Alkylgruppe, besonders bevorzugt eine C₂- bis C₈-Alkylgruppe und darüber hinaus bevorzugt eine C₂- bis C₄-Alkylgruppe ist, mit der Maßgabe, dass nicht beide Reste R₄ Wasserstoffatome sind,

wobei das (Meth)Acrylsäure-Oligomere mit dem Spaltmittel bei einer Temperatur von mindestens 50°C, besonders bevorzugt bei einer Temperatur von mindestens 150°C und darüber hinaus bevorzugt bei einer Temperatur von mindestens 250°C, wobei eine Temperatur von 500°C, besonders bevorzugt von 400°C und darüber hinaus bevorzugt von 300°C nicht überschritten wird, und bei einem Druck von mindestens 1 bar, bevorzugt von mindestens 10 bar und darüber hinaus bevorzugt von mindestens 80 bar, wobei ein Druck von 1.000 bar, besonders bevorzugt von 800 bar und darüber hinaus bevorzugt von 600 bar nicht überschritten wird, in vorzugsweise flüssiger Phase in Kontakt gebracht wird.

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird als Spaltmittel eine Verbindung der Struktur II eingesetzt, wobei es in diesem Zusammenhang ganz besonders bevorzugt ist, dass es sich bei dem Spaltmittel der Struktur II um eine Mischung aus mindestens zwei strukturell verschiedenen Verbindungen der Struktur II, wobei diese Mischung zu mindestens 10, vorzugsweise mindestens 50 und besonders bevorzugt mindestens 80 und darüber hinaus bevorzugt mindestens 95 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Spaltmittel, auf Wasser basiert (R₃=H). In einer anderen bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird als Spaltmittel reines Wasser eingesetzt. Besonders bevorzugte Spaltmittel der Struktur II sind, neben Wasser (R₃=H), die Alkohole Methanol, Ethanol, 1-Propanol, 2-Propanol, tert.-Butanol, n-Butanol, iso-Butanol sowie sek.-Butanol und die Diole Ethylenglykol, Propylenglykol, Butylenglykol. Weiterhin bevorzugte Spaltmittel der Struktur II sind Mischungen

aus mindestens zwei der vorstehend genannten Spaltmittel, insbesondere Mischungen aus Wasser und Ethanol oder Mischungen aus Wasser und Butanol.

- Neben reinem Wasser oder Mischungen aus mindestens zwei strukturell
5 verschiedenen Verbindungen der Struktur II können auch Mischungen aus dem zuvor definierten Spaltmittel der Struktur II mit anderen protischen Verbindungen, insbesondere mit Spaltmitteln der Struktur III oder auch mit Polyolen eingesetzt werden.
- 10 In einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist es bevorzugt, dass die Druck- und Temperaturbedingungen während der Spaltungsreaktion so gewählt sind, dass alle an der Spaltreaktion beteiligten Reaktanten mindestens teilweise flüssig vorliegen.
- 15 Überraschenderweise, dafür aber nicht minder vorteilhaft, ist es mittels des vorstehend beschriebenen Verfahrens möglich, (Meth)Acrylsäure-Oligomere bzw. deren Ester, gegebenenfalls mittels Wasser oder anderer Spaltmittel der Struktur II oder der Struktur III unter erhöhten Temperaturen und unter erhöhtem Druck unter Bildung von (Meth)Acrylsäure (bei Wasser als Spaltmittel), von
20 (Meth)Acrylsäureestern (bei Alkoholen als Spaltmittel) oder (Meth)Acrylsäureamiden (bei primären oder sekundären Aminen als Spaltmittel) zu spalten.

- Vorzugsweise wird als (Meth)Acrylsäure-Oligomer ein (Meth)Acrylsäure-Dimer
25 ($n = 1$, $R_2 = H$ oder CH_3), ein (Meth)Acrylsäure-Trimer ($n = 2$, $R_2 = H$ oder CH_3) oder eine Mischung dieser beiden Verbindungen eingesetzt, wobei der Rest R_1 vorzugsweise ausgewählt ist aus Wasserstoff oder den Alkylgruppen Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sek.-Butyl, ter.-Butyl oder Isobutyl. Besonders bevorzugt wird als (Meth)Acrylsäure-Oligomer ein (Meth)Acrylsäure-Dimer ($n = 1$, $R_2 = H$ oder CH_3), ein (Meth)Acrylsäure-Trimer ($n = 2$, $R_2 = H$ oder CH_3), oder deren Mischung eingesetzt, wobei der Rest R_1 ein Wasserstoffatom ist.
30

Weiterhin ist es in einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens, bei der die Spaltung in Gegenwart eines Spaltmittels erfolgt, bevorzugt, dass das in Kontakt bringen des Spaltmittels mit dem (Meth)Acrylsäure-Oligomeren in Gegenwart einer von Wasser verschiedenen protischen Verbindung der Struktur II 5 oder der Struktur III, vorzugsweise der Struktur II, erfolgt. Diese protische Verbindung kann gemäß einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens anstelle von Wasser und gemäß einer anderen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens zusätzlich zu dem Wasser eingesetzt werden, wobei letztere Ausführungsform bevorzugt ist.

10

Durch den Zusatz der Verbindung der Struktur II oder der Struktur III können durch die Spaltung der (Meth)acrylsäure-Oligomere der Struktur I neben der (Meth)acrylsäure ($R_4 = H$), die im Falle eines Einsatzes von Wasser als Spaltmittel entsteht, auch gezielt die entsprechenden monomeren 15 (Meth)acrylsäureester ($R_5 = \text{organischer Rest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen}$) bzw. (Meth)Acrylsäureamide ($R_5 = \text{organischer Rest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatome}$) erhalten werden. Werden als (Meth)Acrylsäure-Oligomere veresterte Oligomere eingesetzt ($R_1 = \text{Alkylgruppe oder Alkoholgruppe}$), so kann durch die Verwendung der Verbindungen der Struktur II gezielt eine 20 Transesterifizierung der entsprechenden endständigen Monomere der (Meth)Acrylsäure-Oligomere unter Bildung der gewünschten monomeren (Meth)Acrylsäureester durchgeführt werden.

Sofern ein Spaltmittel zugesetzt wird, ist es bevorzugt, dass das Spaltmittel und 25 das (Meth)acrylsäure-Oligomer in einem Gewichtsverhältnis Spaltmittel : (Meth)acrylsäure-Oligomer in einem Bereich von $0,01 : 1$ bis $10 : 1$, besonders bevorzugt in einem Bereich von $0,1 : 1$ bis $8 : 1$ und darüber hinaus bevorzugt in einem Bereich von $0,5 : 1$ bis $6 : 1$ eingesetzt werden.

30 In anderen besonderen Ausgestaltungen des erfindungsgemäßen Verfahrens, bei der die Spaltung nach Zusatz eines Spaltmittels erfolgt, wird das Spaltmittel in einer molaren Menge eingesetzt, die höchstens 90%, vorzugsweise höchstens 80%

und darüber hinaus bevorzugt höchstens 50% der molaren Menge an (Meth)Acrylsäure beträgt, die in oligomerer Form in den (Meth)Acrylsäure-Oligomeren gebunden ist (zwei (Meth)Acrylsäure-Moleküle in einem Dimer, drei (Meth)Acrylsäure-Moleküle in einem Trimer usw.).

5

In weiteren besonderen Ausgestaltungen des erfindungsgemäßen Verfahrens wird das Spaltmittel in einer molaren Menge eingesetzt, die mindestens 50%, vorzugsweise mindestens 80% und darüber hinaus bevorzugt mindestens 90% der molaren Menge der (Meth)Acrylsäure beträgt, die in oligomerer Form in den (Meth)Acrylsäure-Oligomeren gebunden ist.

10

Im übrigen wird der Fachmann, sofern der Zusatz eines Spaltmittels zur Spaltung der (Meth)Acrylsäure-Oligomere erforderlich ist, die zur Spaltung benötigte Menge des Spaltmittels durch geeignete Vorversuche in einfacher Weise 15 ermitteln. Wird beispielsweise reines Wasser als Spaltmittel eingesetzt, um die (Meth)Acrylsäure-Oligomere in (Meth)Acrylsäure-Monomere zu überführen, so wird der Fachmann solange Wasser zusetzen, bis bei den gewählten Druck- und Temperaturbedingungen eine möglichst vollständige Spaltung erfolgt ist bzw. bis auch bei einem weiteren Zusatz von Wasser keine Bildung monomerer 20 (Meth)Acrylsäure mehr zu beobachten ist. Werden als Spaltmittel Alkohole der Struktur II eingesetzt, um die (Meth)Acrylsäure-Oligomere in die entsprechenden (Meth)Acrylsäureester zu überführen, so wird der Fachmann solange diese 25 Alkohole zusetzen, bis ebenfalls eine möglichst vollständige Spaltung der Oligomere erfolgt ist bzw. bis auch bei weiterer Zugabe von Alkohol keine Bildung monomerer (Meth)Acrylsäure bzw. monomerer (Meth)Acrylsäureester mehr erfolgt.

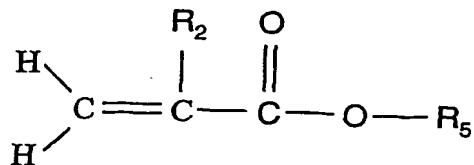
15

20

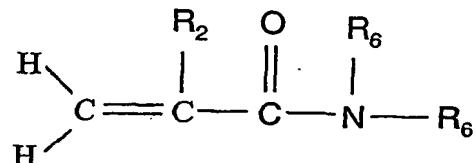
25

30

Durch die Spaltung des (Meth)acrylsäure-Oligomers mittels Verbindungen der Struktur II oder der Struktur III werden vorzugsweise monomere Verbindungen der Struktur IV



bzw. der Struktur V



5 abgespalten,

wobei

R₆ ein Wasserstoffatom oder eine C₁- bis C₁₂-Alkylgruppe, besonders

10 bevorzugt eine C₂- bis C₈-Alkylgruppe und darüber hinaus bevorzugt eine C₂- bis C₄-Alkylgruppe ist, mit der Maßgabe, dass nicht beide R₆-Gruppen Wasserstoffatome sind,

15 R₅ ein Wasserstoffatom, eine C₁- bis C₁₂-Alkylgruppe, besonders bevorzugt eine C₂- bis C₈-Alkylgruppe und darüber hinaus bevorzugt eine C₂- bis C₄-Alkylgruppe, oder aber eine -C_xH_{2x}-OH-Gruppe ist, wobei x eine ganze Zahl in einem Bereich von 1 bis 12, vorzugsweise in einem Bereich von 2 bis 8 und besonders bevorzugt in einem Bereich von 2 bis 4 ist;

20 R₂ ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe ist.

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird das (Meth)Acrylsäure-Oligomere in Form einer Zusammensetzung eingesetzt, die während des kontinuierlichen Verfahrens der (Meth)Acrylsäure-Synthese
25 umfassend die Verfahrensschritte

- i) katalytische Oxidation von C₃- oder C₄-Ausgangsverbindungen in der Gasphase,
- ii) Absorption oder Kondensation oder beides der gebildeten (Meth)Acrylsäure in Wasser, und
- 5 iii) Aufarbeitung der so erhaltenen wässrigen (Meth)Acrylsäurelösung durch Destillation als Sumpfprodukt der destillativen Aufarbeitung der (Meth)Acrylsäurelösung in Verfahrensschritt iii) erhalten wird.
- 10 Weiterhin kann in dem vorstehenden Verfahren zur (Meth)Acrylsäure-Synthese anstelle von Verfahrensschritt iii) ein Kristallisationsschritt iv) vorgesehen sein. In diesem Kristallisationsschritt iv) kann gemäß einer Ausführungsform die wässrige (Meth)Acrylsäurelösung von Verunreinigungen wie (Meth)Acrylsäure-Oligomeren befreit werden. In diesem Kristallisationsschritt iv) kann gemäß einer 15 anderen Ausführungsform die durch die Destillation gereinigte (Meth)Acrylsäure weiter aufgereinigt werden, indem Verunreinigungen wie (Meth)Acrylsäure-Oligomere abgetrennt werden. Beiden Ausführungsformen ist gemein, dass die Verunreinigungen wie (Meth)Acrylsäure-Oligomere sich in den Mutterlaugen und Abströmen dieser Kristallisationsschritte anreichern und dem erfindungsgemäßen 20 Verfahren zur Spaltung von (Meth)Acrylsäure-Oligomeren zugeführt werden können.

Ferner kann dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Spaltung von (Meth)Acrylsäure-Oligomeren auch die Zusammensetzung zugeführt werden, die an den verschiedensten Stellen der (Meth)Acrylsäure-Synthese bei Aufreinigungs- 25 und Abtrennschritten als Abfall in den Sümpfen anfällt.

Diese Zusammensetzung bzw. dieses Sumpfprodukt weist vorzugsweise auf:

- (a1) 0,1 bis 70 Gew.-%, besonders bevorzugt 5 bis 60 Gew.-% und darüber hinaus bevorzugt 10 bis 50 Gew.-% monomerer (Meth)Acrylsäure, als α-30 Verbindung,

- (α_2) 1 bis 90 Gew.-%, besonders bevorzugt 10 bis 40 Gew.-% und darüber hinaus bevorzugt 20 bis 30 Gew.-% (Meth)Acrylsäure-Dimeren, als α_2 -Verbindung,
- (α_3) 1 bis 25 Gew.-%, besonders bevorzugt 2 bis 20 Gew.-% und darüber hinaus bevorzugt 5 bis 15 Gew.-% (Meth)Acrylsäure-Trimeren, als α_3 -Verbindung,
- 5 (α_4) 0 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt 1 bis 10 Gew.-% und darüber hinaus bevorzugt 2 bis 8 Gew.-% Wasser, als α_4 -Verbindung,
- (α_5) 1 bis 92 Gew.-%, besonders bevorzugt 10 bis 75 Gew.-% und darüber hinaus bevorzugt 40 bis 57 Gew.-% Oligomeren, die größer als 10 (Meth)Acrylsäure-Trimere sind, als α_5 -Verbindung, sowie zu
- (α_6) 1 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt 2 bis 15 Gew.-% und darüber hinaus bevorzugt 5 bis 10 Gew.-% weiteren, von den α_1 -, α_2 -, α_3 -, α_4 - und α_5 -Verbindungen verschiedenen Verbindungen, als Nebenprodukten, wobei die Summe der Komponenten (α_1) bis (α_6) 100 Gew.-% beträgt.

15

Bei den Nebenprodukten (α_6) handelt es sich vorzugsweise um diejenigen Nebenprodukte, die bei der in der Gasphase katalysierten Oxidation von Propylen mit Sauerstoff neben dem Hauptprodukt Acrylsäure bzw. bei der Oxidation von C₄-Ausgangsverbindungen, wie beispielsweise Isobuten, Isobutan, tert.-Butanol oder Methacrolein, neben der Methacrylsäure gebildet werden. Zu diesen Nebenprodukten gehören im Falle der Herstellung von Acrylsäure aus Propylen niedrigsiedende, organische Verbindungen, deren Siedepunkt unterhalb des Siedepunktes von Acrylsäure liegt, wie etwa Acrolein, Essigsäure oder Formaldehyd sowie hochsiedende, organische Verbindungen, deren Siedepunkte 20 oberhalb des Siedepunktes von Acrylsäure liegen, wie etwa Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Furfurylaldehyd oder Benzaldehyd. Im Falle der Herstellung von Methacrylsäure gehören zu den Nebenprodukten Essigsäure, 25 Propionsäure, Aldehyde und Maleinsäureanhydrid.

30 Wenn die (Meth)Acrylsäure-Oligomere in Form der vorstehend beschriebenen Zusammensetzung eingesetzt werden, so ist sowohl eine kontinuierliche als auch eine nichtkontinuierliche Verfahrensweise möglich, wobei die kontinuierliche

- Verfahrensweise bevorzugt ist. Dabei wird das bei der destillativen Aufarbeitung der wässrigen (Meth)Acrylsäurelösung anfallende Sumpfprodukt kontinuierlich entnommen und, sofern die Spaltung den Zusatz eines Spaltmittels erfordert, vorzugsweise mittels einer Pumpe in eine Mischvorrichtung überführt. Eine 5 kontinuierliche Entnahme der Sumpfflüssigkeit im Sinne dieser Erfindung bedeutet, dass die Entnahme sowohl portionsweise in konstanten oder nichtkonstanten Zeitintervallen als auch kontinuierlich mit gleichbleibender Geschwindigkeit erfolgen kann.
- 10 In die Mischvorrichtung wird auch, vorzugsweise mittels einer Pumpe, das Spaltmittel eingebracht. Dabei können im Falle eines Einsatzes einer Spaltmittelmischung, umfassend mindestens zwei strukturell verschiedene Spaltmittel, die einzelnen Spaltmittel getrennt voneinander mit der Zusammensetzung beinhaltend das (Meth)Acrylsäure-Oligomer vermischt werden 15 oder aber zusammen als Mischung in dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden.

Nachdem die Komponenten in der Mischvorrichtung vermischt worden sind, werden sie auf eine Temperatur von mindestens 50°C, besonders bevorzugt bei 20 einer Temperatur von mindestens 150°C und darüber hinaus bevorzugt bei einer Temperatur von mindestens 250°C, wobei eine Temperatur von 500°C, besonders bevorzugt von 400°C und darüber hinaus bevorzugt von 300°C nicht überschritten wird, erhitzt. Das Erhitzen erfolgt dabei bei einem Druck von mindestens 1 bar, bevorzugt von mindestens 10 bar und darüber hinaus bevorzugt von mindestens 25 80 bar, wobei ein Druck von 1.000 bar, besonders bevorzugt von 800 bar und darüber hinaus bevorzugt von 600 bar nicht überschritten wird. Vorzugsweise werden die vermischten Komponenten mittels eines Wärmeaustauschers erhitzt. Denkbar ist auch, die einzelnen Komponenten zunächst unter den vorstehend genannten Drücken zu erhitzten und anschließend miteinander zu vermischen.

30 Schließlich werden die vermischten und erhitzten Komponenten in einer Spaltvorrichtung gespalten. Diese Spaltvorrichtung kann dabei von der

Mischvorrichtung räumlich getrennt sein. Denkbar ist jedoch auch, dass das Vermischen der Komponenten und die anschließende Spaltung der (Meth)Acrylsäure-Oligomere in der gleichen Vorrichtungseinheit erfolgt.

- 5 Sofern kein Spaltmittel zugesetzt wird, werden die (Meth)Acrylsäure-Oligomere ohne vorheriges Vermischen mit einem Spaltmittel unter den vorstehend genannten Druckbedingungen auf die vorstehend genannten Temperaturen in der Spaltvorrichtung erhitzt und somit gespalten.
- 10 Bevorzugt ist, dass die Spaltung der (Meth)Acrylsäure-Oligomere bei den vorstehend genannten Temperatur- und Druckbedingungen erfolgt. Dadurch können wirtschaftliche Ausbeuten erhalten werden.

Die Verweilzeit der (Meth)Acrylsäure-Oligomere im Spaltreaktor liegt 15 vorzugsweise in einem Bereich von 0,1 Sekunden bis 20 Minuten, besonders bevorzugt in einem Bereich von 1 Sekunde bis 15 Minuten und darüber hinaus bevorzugt in einem Bereich von 1 bis 10 Minuten. Dabei liegen vorzugsweise mindestens 30 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 60 Gew.-% und darüber hinaus bevorzugt mindestens 70 Gew.-% sowie weiterhin bevorzugt mindestens 20 90 Gew.-% der eingesetzten (Meth)Acrylsäure-Oligomere nach dem Verlassen des Spaltreaktors als Verbindungen der Struktur IV oder V vor.

Aus dem Stand der Technik ist bekannt, dass die bei der destillativen Aufarbeitung erhaltene Roh-(Meth)Acrylsäure, die durch Absorption der Acrylsäure aus dem gasförmigen Reaktionsgemisch mittels Wasser erhalten wird, durch Kristallisationsverfahren weiter aufgereinigt werden kann. Die nach Kristallisation der (Meth)Acrylsäure erhältliche Mutterlauge enthält noch beachtliche Anteile an (Meth)Acrylsäure-Oligomeren, die ebenfalls mittels des vorstehen beschriebenen Verfahrens gespalten werden können.

30

In einer anderen bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird daher das (Meth)Acrylsäure-Oligomer in Form einer

Zusammensetzung eingesetzt, die während des Verfahrens der (Meth)Acrylsäure-Synthese umfassend die Verfahrensschritte

- I) katalytische Oxidation von C₃- oder C₄-Ausgangsverbindungen in der Gasphase,
 - 5 II) Absorption oder Kondensation oder beides der gebildeten (Meth)Acrylsäure in Wasser zu einem Absorptionsprodukt,
 - III) gegebenenfalls Aufarbeitung der so erhaltenen wässrigen (Meth)Acrylsäurelösung durch Destillation, und
 - IV) Reinigung des Absorptionsprodukts oder der durch Destillation erhaltenen, 10 konzentrierten (Meth)Acrylsäurelösung oder beides durch Kristallisation, als Mutterlauge bei der Reinigung durch Kristallisation in Verfahrensschritt IV) erhalten wird. In einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens umfasst diese auch den Schritt III) als zwingend.
- 15 Diese Mutterlauge weist vorzugsweise höchstens 65 Gew.-% (Meth)Acrylsäure auf. Der Anteil an (Meth)Acrylsäure-Oligomeren in der Mutterlauge liegt vorzugsweise in einem Bereich von 0,1 bis 50 Gew.-%, besonders bevorzugt in einem Bereich von 0,5 bis 50 Gew.-% und darüber hinaus bevorzugt in einem Bereich von 1 bis 30 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der 20 Zusammensetzung.

Auch in diesem Fall ist sowohl eine kontinuierliche als auch eine diskontinuierliche Verfahrensweise möglich, wobei auch hier die kontinuierliche Verfahrensweise bevorzugt ist. Dabei wird die bei der Kristallisation der (Meth)Acrylsäurelösung anfallende Mutterlauge kontinuierlich entnommen und, 25 sofern ein Spaltmittel zugesetzt wird, vorzugsweise mittels einer Pumpe in eine Mischvorrichtung überführt. Die Entnahme der Mutterlauge kann dabei im Falle der kontinuierlichen Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens sowohl portionsweise in konstanten oder nichtkonstanten Zeitintervallen als auch 30 kontinuierlich mit gleichbleibender Geschwindigkeit entnommen werden. Die weiteren Schritte dieses Verfahrens sowie die bevorzugten Ausgestaltungen entsprechen denjenigen Verfahrensschritten bzw. Ausgestaltungen, die bereits im

Zusammenhang mit der Verwendung des Sumpfproduktes der destillativen Aufbereitung der wässrigen Acrylsäurelösung als Ausgangsmaterial für das erfindungsgemäße Verfahren zur Spaltung von (Meth)Acrylsäure-Oligomeren beschrieben wurden.

5

Es ist weiterhin erfindungsgemäß bevorzugt, dass die Spaltung der (Meth)Acrylsäure-Oligomere in Gegenwart eines Katalysators erfolgt. Bevorzugte Katalysatoren sind Metallkatalysatoren, wie etwa Katalysatoren basierend auf Antimon, Kobalt oder Mangan, Säuresalzen, anorganischen Säurekatalysatoren, 10 wie etwa Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure, organische Säurekatalysatoren wie etwa p-Toluolsulfonsäure oder Methansulfonsäure oder beiden, Hydroxide, wie etwa Kaliumhydroxid, Lithiumhydroxid, Antimonhydroxide, Cobalthydroxide, Manganhydroxide oder Bleihydroxide, Metallsalze, wie etwa Zinkchloride, oder Mischungen aus mindestens zwei davon. 15 Dabei kann der Katalysator in reiner Form oder aber immobilisiert auf einem Substrat, beispielsweise in Kombination mit Zeolithen, die vorzugsweise wasserbeständig sind, oder Ionenaustauschharzen, eingesetzt werden. Es ist in diesem Zusammenhang weiterhin bevorzugt, dass der Katalysator in einer Menge in einem Bereich von 1 bis 5000 ppm, besonders bevorzugt in einer Menge in einem Bereich von 10 bis 2000 ppm und darüber hinaus bevorzugt in einer Menge 20 in einem Bereich von 100 bis 1000 ppm, bezogen auf die (Meth)Acrylsäure-Oligomere, eingesetzt wird.

Die Erfindung betrifft auch die Verwendung von Verbindungen der Struktur II 25 oder der Struktur III, vorzugsweise der Struktur II, wobei R₃ und R₄ wie vorstehend definiert sind, als Spaltmittel zur Spaltung von (Meth)Acrylsäure-Oligomeren der Struktur I bei einer Temperatur von mindestens 50°C, besonders bevorzugt bei einer Temperatur von mindestens 150°C und darüber hinaus bevorzugt bei einer Temperatur von mindestens 250°C, wobei eine Temperatur 30 von 500°C, besonders bevorzugt von 400°C und darüber hinaus bevorzugt von 300°C nicht überschritten wird, und bei einem Druck von mindestens 1 bar, bevorzugt von mindestens 10 bar und darüber hinaus bevorzugt von mindestens

100 bar, wobei ein Druck von 1.000 bar, besonders bevorzugt von 800 bar und darüber hinaus bevorzugt von 600 bar nicht überschritten wird, in flüssiger Phase. Insbesondere betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung von Wasser, Alkoholen wie Ethanol oder Butanol, oder Mischungen aus Wasser und Ethanol 5 oder Wasser und Butanol als Spaltmittel zur Spaltung von Verbindungen der Struktur I unter den vorstehend genannten Druck- und Temperaturbedingungen.

Die Erfindung betrifft weiterhin eine Vorrichtung zur Herstellung von (Meth)Acrylsäure umfassend als fluidleitend miteinander verbundene Komponenten eine (Meth)Acrylsäure-Syntheseeinheit, einen Quenchabsorber oder Kondensierzvorrichtung, eine Destillationsvorrichtung und/oder eine Kristallisationsvorrichtung sowie eine (Meth)Acrylsäure-Oligomerenspaltvorrichtung, wobei die (Meth)Acrylsäure-Oligomerenspaltvorrichtung ein Spaltmittelreservoir, eine erste und eine zweite Fördereinheit, eine Mischvorrichtung, eine Heizvorrichtung, einen Spaltreaktor, der vorzugsweise aus hochlegierten Stählen, insbesondere auf Nickel basierenden Stählen angefertigt ist, und mindestens eine erste bis fünfte Führung aufweist, wobei
10 (β1) die erste Fördereinheit einen Zulauf aufweist, der eine vorstehend definierte Zusammensetzung beinhaltend ein (Meth)Acrylsäure-Oligomer führt;
15 (β2) das Spaltmittelreservoir mit der zweiten Fördereinheit über eine erste Führung verbunden ist;
20 (β3) die erste und die zweite Fördereinheit mit der Mischvorrichtung über eine zweite und dritte Führung verbunden sind;
25 (β4) die Mischvorrichtung mit der Heizvorrichtung über eine vierte Führung verbunden ist;
30 (β5) die Heizvorrichtung mit dem Spaltreaktor über eine fünfte Führung verbunden ist.

Unter „fluidleitend“ wird erfindungsgemäß verstanden, dass Gase oder Flüssigkeiten oder deren Mischungen durch entsprechende Leitungen geführt werden. Hierzu lassen sich insbesondere Rohrleitungen, Pumpen und dergleichen einsetzen.

Als Spaltreaktor können alle dem Fachmann bekannten Reaktortypen zum Einsatz kommen, die sich bei den eingangs genannten Druck- und Temperaturbedingungen betreiben lassen. Bevorzugte Heizvorrichtungen sind

5 Röhrenreaktoren, Rohrbündelreaktoren und Taylorreaktoren.

In einer bevorzugten Ausführungsform der erfindungsgemäßen Oligomerenspaltvorrichtung bilden mindestens zwei ausgewählt aus der Mischvorrichtung, Heizvorrichtung und den Spaltreaktor eine räumliche Einheit.

10 Weiterhin ist es bevorzugt, dass Mischvorrichtung, Heizvorrichtung und der Spaltreaktor eine räumliche Einheit bilden. In diesem Zusammenhang bedeutet eine räumliche Einheit, dass beispielsweise Misch- und Heizvorrichtung in einem Abschnitt gemeinsam vorliegen und der Misch- und Heizschritt an gleicher Stelle erfolgt. Besonders bevorzugt ist, dass die Heizvorrichtung und der Spaltreaktor in

15 einem Abschnitt gemeinsam vorliegen.

Weiterhin ist es in der erfindungsgemäßen Oligomerenspaltvorrichtung bevorzugt, dass (β6) an den Spaltreaktor eine Kondensierzvorrichtung über eine sechste Führung angeschlossen ist. Bei dieser Kondensierzvorrichtung ist es bevorzugt,

20 dass die (Meth)Acrylsäure von den schwerer siedenden Verunreinigungen abgetrennt wird. Weiterhin ist es bevorzugt, dass die Kondensierzvorrichtung mit einem geringeren Druck als der Spaltreaktor betrieben wird. Vorzugsweise wird das in dem Spaltreaktor entstehende Rohprodukt in der Kondensierzvorrichtung expandiert. Dieses erfolgt vorzugsweise in Gegenwart eines Schutzgases wie

25 Stickstoff oder Argon. Denkbar ist aber auch, das in dem Spaltreaktor entstehende Rohprodukt vor dem Erreichen der Kondensierzvorrichtung in einer von der Kondensierzvorrichtung getrennten Expandierzvorrichtung zu expandieren und die nach der Expansion erhaltene flüssige Phase von der in der Expandierzvorrichtung vorliegenden, gasförmigen Phase zu trennen, wobei die Trennung der flüssigen

30 Phase von der gasförmigen Phase durch dem Fachmann bekannte Trennzvorrichtungen, wie etwa einem Zyklon, erfolgen kann. Die flüssige, noch große Mengen an (Meth)Acrylsäure-Oligomeren enthaltende Phase kann nach

erneuter Kompression wieder der Spaltvorrichtung zugeführt werden. Die gasförmige Phase, die neben monomerer (Meth)Acrylsäure noch geringe Mengen an (Meth)Acrylsäure-Oligomeren enthalten kann, kann dann der Kondensierzvorrichtung oder einer anderen Aufreinigungsvorrichtung, 5 beispielsweise einer Destillationskolonne, zur weiteren Aufreinigung zugeführt werden. Ferner kann es bevorzugt sein, dass die in der Kondensierzvorrichtung abgetrennten schwerer siedenden Verunreinigungen wieder der ersten Fördereinheit zugeführt werden können. Dieses erfolgt vorzugsweise bei nicht vollständiger Spaltung der Oligomeren. Andererseits ist bei nicht 10 monomerhaltigen Hochsiedern keine Rückführung bevorzugt. Außerdem kann es bevorzugt sein, dass die über die Kondensierzvorrichtung abgetrennte (Meth)Acrylsäure, sofern diese von Wasser begleitet ist, einer Kristallisation zur weiteren Aufreinigung zugeführt wird.

15 Eine Vorrichtung zur Herstellung von (Meth)Acrylsäure weist in dem Bereich, der eine (Meth)Acrylsäuresynthese-Einheit und einen Quenchabsorber aufweist, vorzugsweise folgenden Aufbau bei der Synthese von Acrylsäure auf: Propylen und ggf. weitere Inertgase wie Stickstoff oder Verbrennungsgase wie CO₂ oder Stickoxide werden in einem ersten Reaktor zu einer ersten katalytischen Oxidation 20 über eine Eduktzufuhr, die in einen ersten Reaktor mündet, zugeleitet. Der erste Reaktor ist über eine weitere Leitung mit einem zweiten Reaktor verbunden, in den das Produkt der ersten katalytischen Oxidation aus dem ersten Reaktor für eine zweite katalytische Oxidation eingeleitet wird. Das Acrylsäure beinhaltende Produkt der zweiten katalytischen Oxidation wird über eine zwischen dem zweiten Reaktor und dem Quenchabsorber befindlichen Leitung der unteren 25 Hälfte des Quenchabsorbers zugeführt. In dem Quenchabsorber wird das Produkt der zweiten katalytischen Oxidation mit Wasser in Kontakt gebracht, wobei das Wasser oberhalb der Zuführung des Produktes der zweiten katalytischen Oxidation in den Quenchabsorber eingespeist wird. Zum einen wird eine 30 Acrylsäure und Wasser beinhaltende erste Phase (= wässrige Acrylsäurelösung) unterhalb der Zuführung des Produktes der zweiten katalytischen Oxidation aus dem Quenchabsorber abgeführt. Die erste Phase kann zumindest teilweise wieder

in den Quenchabsorber zurückgeführt werden. Die nicht in den Quenchabsorber zurückgegebene erste Phase wird der Destillationsvorrichtung zugeführt, um beispielsweise einer azeotropen Trennung unterzogen zu werden, in der die Acrylsäure aufkonzentriert und gereinigt wird. Denkbar ist auch, dass die nicht in 5 den Quenchabsorber zurückgegebene erste Phase der Kristallisationsvorrichtung zugeführt wird, in der ebenfalls eine Reinigung der Acrylsäure erfolgen kann. Weiterhin ist es möglich, dass die nicht in den Quenchabsorber zurückgegebene erste Phase zunächst einer Destillationsvorrichtung zugeführt wird und die durch die Destillationsvorrichtung gereinigte und konzentrierte Acrylsäure anschließend 10 der Kristallisationsvorrichtung zugeführt wird. Oberhalb der Rückführung der ersten Phase und unterhalb der Einspeisung von Wasser in den Quenchabsorber kann eine Acrylsäure und Wasser beinhaltende zweite Phase aus dem Quenchabsorber abgeführt werden. Die zweite Phase kann genauso wie die erste Phase der Destillationsvorrichtung oder der Kristallisationsvorrichtung zugeführt 15 werden. Die aus dem Quenchabsorber abgeleiteten Abgase können einer katalytischen Verbrennung zugeführt werden. Die Verbrennungsgase der katalytische Verbrennung können als Inertgase in den ersten Reaktor eingespeist werden. Das bei der Aufkonzentrierung von Acrylsäure wiedergewonnene Wasser kann in den Quenchabsorber zurückgeführt werden. Weitere Einzelheiten zur 20 Herstellung von Acrylsäure sind in DE 197 40 252 A1 offenbart, auf deren Inhalt hiermit als Teil dieser Offenbarung Bezug genommen wird.

Eine Vorrichtung zur Herstellung von Methacrylsäure weist die (Meth)Acrylsäure-Syntheseeinheit und einen Quenchabsorber bei der Synthese 25 von Methacrylsäure durch katalytische Gasphasenoxidation von C₄-Ausgangsverbindungen mit Sauerstoff auf. Besonders bevorzugt ist Methacrylsäure durch katalytische Gasphasenoxidation von Isobuten, Isobutan, ter.-Butanol, iso-Butyraldehyd, Methacrolein oder Methyl-tert.-butylether erhältlich. Weitere Einzelheiten sind in EP 0 092 097 B1, EP 0 058 927 und EP 0 30 608 838 offenbart, auf deren Inhalt hiermit als Teil dieser Offenbarung bezug genommen wird.

In einer bevorzugten Ausführungsform der erfindungsgemäßen Vorrichtung entspricht die Zusammensetzung, die im Zulauf zur ersten Fördereinheit geführt ist, derjenigen Zusammensetzung, die als Sumpfprodukt der Destillativen Aufarbeitung der (Meth)Acrylsäure-Lösung erhalten wird.

5

In einer anderen bevorzugten Ausführungsform der erfindungsgemäßen Vorrichtung entspricht die Zusammensetzung, die im Zulauf zur ersten Fördereinheit geführt ist, derjenigen Zusammensetzung, die als Mutterlauge bei der Reinigung des Destillates durch Kristallisation erhalten wird.

10

Die Erfindung betrifft weiterhin Verwendung der vorstehend beschriebenen Vorrichtung zur Herstellung von (Meth)Acrylsäure.

15

Die Erfindung betrifft auch die Verwendung von (Meth)Acrylsäure, erhältlich durch die Verwendung der vorstehend beschriebenen Vorrichtung, zur Herstellung von Fasern, Formkörpern, Filmen, Schäumen, Leder- und Papierhilfsmitteln, Detergentien sowie superabsorbierenden Polymeren oder Hygieneartikeln.

20

Die Erfindung wird nachfolgend anhand nicht limitierender Zeichnungen näher erläutert.

Kurzbezeichnung der Figuren:

25

Fig. 1 zeigt eine schematische Darstellung einer erfindungsgemäßen Oligomeren-Spaltvorrichtung.

Fig. 2 zeigt den schematischen Aufbau einer in den erfindungsgemäßen Beispielen eingesetzten Oligomeren-Spaltvorrichtung.

30

Fig. 3 zeigt eine schematische Darstellung einer besonderen Ausgestaltung der erfindungsgemäßen Oligomeren-Spaltvorrichtung

Die gemäß Figur 1 in einem Edukttank 1 enthaltene (Meth)Acrylsäure-Oligomere beinhaltende Zusammensetzung wird über eine Eduktleitung 2, geregelt durch ein Eduktventil 3 einer Eduktdruckpumpe 4 als erste Fördereinheit zugeführt. Durch 5 die Eduktdruckpumpe 4 wird die (Meth)Acrylsäure-Oligomere beinhaltende Zusammensetzung verdichtet und einer Mischvorrichtung 5 zugeführt. Sofern kein zusätzliches Spaltmittel eingesetzt wird, kann auf die Mischvorrichtung verzichtet werden. Das sich in einem Spaltmittelreservoir 6 befindliche Spaltmittel wird über eine Spaltmittelleitung 7 durch ein Spaltmittelventil 8 10 geregelt einer Spaltmitteldruckpumpe 9 zugeführt. Die Spaltmitteldruckpumpe 9 verdichtet das Spaltmittel als zweite Fördereinheit und führt dieses der Mischvorrichtung 5 zu. Das in der Mischvorrichtung 5 aus Edukt und Spaltmittel gewonnene Gemisch wird einer einen Spaltreaktor aufweisenden Heizvorrichtung 10 zugeführt. Die Heizvorrichtung 10 wird über einen Wärmetauscher 11 geheizt. 15 Das sich in der Heizvorrichtung 10 befindliche Spaltreaktorprodukt der (Meth)Acrylsäure-Oligomer-Spaltung wird über ein Entlastungsventil 12 entspannt und einem Kondensator 13 zugeführt. Dem Kondensator 13 wird über eine Schutzgaszufuhr 14 Schutzgas zugeführt. Der Kondensator 13 wird über eine Kühlmittelzufuhr 15 und eine Kühlmittelableitung 16 gekühlt, so dass im unteren 20 Bereich des Kondensators 13 Schwersieder aufkonzentriert werden und in einem Kondensatorkopf 17 (Meth)Acrylsäure gegebenenfalls mit Wasser angereichert wird, die über eine Reinproduktleitung 18 einer Kristallisationsvorrichtung 19 zugeführt wird, in der die (Meth)Acrylsäure von dem anhaftenden Wasser abgetrennt und weiter aufgereinigt wird. Bei der Kristallisationsvorrichtung 19 25 kann es sich gleichfalls um eine Destillations- oder Kondensationsvorrichtung handeln. Im unteren Bereich des Kondensators 13 werden in einen Schwersiedertank 20 Schwersieder überführt, die einerseits in den Edukttank 1 zurückgeführt werden können oder andererseits einer Schwersiederbeseitigung 22 zugeführt werden können.

Fig. 2 stellt den bei den nachfolgenden Beispielen verwendeten Versuchsaufbau dar. Beziiglich der einzelnen Teile der Oligomerenspaltvorrichtung wird auf die Ausführungen zu Fig. 1 Bezug genommen.

5 Fig. 3 stellt eine besondere Ausführungsform der erfindungsgemäßen Spaltvorrichtung dar, bei dem das Entspannen des Spaltproduktes nicht, wie in der Figur 1 gezeigt, im Kondensator 13, sondern in einer von dem Kondensator getrennten Expandierzvorrichtung 23 (Flash-Vorrichtung) durchgeführt wird. Nach dem Entspannen wird in der Flash-Vorrichtung 23 eine flüssige Phase P1 und eine
10 gasförmige Phase P2 erhalten (siehe Fig. 3). Die gasförmige Phase P2, die neben monomerer (Meth)Acrylsäure noch geringe Mengen an Oligomeren enthalten kann, kann dann in eine weitere Aufreinigungsvorrichtung 13, bei der es sich beispielsweise um einen Verdampfer der eine Destillationskolonne handelt, eingebracht werden, wobei vor dem Einbringen gegebenenfalls eine Kondensation
15 der Komponenten der gasförmigen Phase P2 durchgeführt werden kann. Die flüssige Phase P1, die noch große Mengen an (Meth)Acrylsäure-Oligomeren enthält, kann der Schwersiederbeseitigung 22 zugeführt werden (25) oder aber zur Spaltung in die Heizvorrichtung 10 zurückgeführt werden. Sofern zur Spaltung
20 ein Spaltmittel eingesetzt wird, kann das Zurückführen der flüssigen Phase P1 in die Heizvorrichtung über die Mischvorrichtung 5 erfolgen, wie dies in Fig. 3 gezeigt ist. Wenn kein zusätzliches Spaltmittel der zu spaltenden Zusammensetzung zugesetzt wird, so kann die flüssige Phase P1 nach entsprechender Kompression auch direkt der Heizvorrichtung 10 zugeführt werden (nicht gezeigt).

25

Die Erfindung wird nun anhand von nichtlimitierenden Beispielen näher erläutert.

Beispiele

30 Es wurde eine in Figur 2 dargestellte Vorrichtung verwendet, bei der zwei HPLC-Pumpen als Fördereinheiten und ein statischer Mischer der Firma SULZER mit Dimensionierung $80 \times 15,5$ mm vor dem Spaltreaktor eingesetzt wurden. Als

Spaltreaktor wurde ein Rohrwendelreaktor im Marlotherm Bad eingesetzt. Über ein Federventil der Firma Hoke als Entlastungsventil wurde das in dem Spaltreaktor erhaltene unter Druck stehende Produkt entspannt und einer Kondensation in einem Flashdom mit einem Intensivkühler DN50 zugeführt. Das 5 im Sumpf des Flashdoms aufgefangene Produkt wurde mittels GC und Karl-Fischer Titration auf seine Bestandteile hin untersucht. Aus den so gewonnenen Zusammensetzungen wurde der Spaltungsgrad [in %] bestimmt. Der Spaltungsgrad ist wie folgt definiert:

- 10 Spaltungsgrad = $100 \times (\text{Molzahl der gespaltenen Dimere} / \text{Molzahl der in der eingesetzten Zusammensetzung enthaltenen Dimere})$

Die (Meth)Acrylsäure-Oligomere wurden in Form einer Zusammensetzung eingesetzt, die als Sumpfprodukt bei der destillativen Aufarbeitung einer 15 wässrigen Acrylsäurelösung erhalten wurde. Die Zusammensetzungen sind in den nachfolgenden Beispielen angegeben.

Untersuchung des Temperatureinflusses auf die Spaltung

- 20 Beispiele 1 bis 3:

Ein bei der destillativen Aufarbeitung einer wässrigen Acrylsäurelösung erhaltenes Sumpfprodukt enthaltend 0,1 Gew.-% Wasser, 54 Gew.-% Acrylsäure und 31 Gew.-% dimere Acrylsäure wurde bei unterschiedlichen Temperaturen in der vorstehend beschriebenen Vorrichtung gespalten. Der Spaltungsgrad wurde 25 bestimmt.

Folgende Werte wurden für den Spaltungsgrad ermittelt:

Tabelle 1

| Temp. [°C] | p [bar] | Gewichts- verhältnis H ₂ O:Oligomer ⁰⁾ | Verweilzeit [min] | Zusammensetzung [Gew.-%] der Zusammensetzung nach der Spaltung | | | | Spaltungs- grad [%] |
|---------------|---------|--|----------------------|--|------------------|-------------------|------|---------------------------|
| | | | | H ₂ O | AA ¹⁾ | DAA ²⁾ | Rest | |
| 180 | 10 | 4,2 : 1 | 3 | 68 | 21 | 8 | 3 | 25 |
| 240 | 35 | 4,2 : 1 | 3 | 68 | 25 | 4 | 3 | 67 |
| 280 | 65 | 4,2 : 1 | 3 | 68 | 25 | 2 | 5 | 82 |

5

⁰⁾ Gesamtmenge aller Oligomere in der Zusammensetzung

¹⁾ AA = Acrylsäure

²⁾ DAA = dimere Acrylsäure

- 10 Aus der Tabelle 1 geht hervor, dass der Spaltungsgrad mit zunehmender Temperatur ansteigt.

Untersuchung des Einflusses der Wassermenge auf die Spaltung

- 15 Beispiele 4 bis 7:

- Ein bei der destillativen Aufarbeitung einer wässrigen Acrylsäurelösung erhaltenes Sumpfprodukt enthaltend 0,1 Gew.-% Wasser, 54 Gew.-% Acrylsäure und 31 Gew.-% dimere Acrylsäure wurde bei unterschiedlichen Wassermengen in 20 der vorstehend beschriebenen Vorrichtung gespalten. Der Spaltungsgrad wurde bestimmt.

Folgende Werte wurden für den Spaltungsgrad ermittelt:

Tabelle 2

| Temp. [°C] | p [bar] | Gewichts- verhältnis H ₂ O:Oligomer ⁰⁾ | Verweilzeit [min] | Zusammensetzung [Gew.-%] der Zusammensetzung nach der Spaltung | | | | Spaltungs- grad [%] |
|---------------|---------|--|----------------------|--|------------------|-------------------|------|---------------------------|
| | | | | H ₂ O | AA ¹⁾ | DAA ²⁾ | Rest | |
| 185 | 12 | 0 | 3 | 1 | 52 | 30 | 17 | -19 ³⁾ |
| 185 | 12 | 4,2 : 1 | 3 | 68 | 21 | 8 | 3 | 25 |
| 280 | 65 | 0,48:1 | 3 | 16 | 58 | 15 | 11 | 31 |
| 280 | 65 | 4,2 : 1 | 3 | 68 | 25 | 2 | 5 | 82 |

- 3) die Angabe -19 zeigt an, dass nach dem Erhitzen in der Spaltvorrichtung unter
 5 Druck die Menge an Dimeren in Abwesenheit von Wasser zugenommen hat.

Aus der Tabelle 2 geht hervor, dass der Spaltungsgrad mit zunehmender Wassermenge und zunehmender Temperatur ansteigt.

10

Untersuchung des Einflusses der Verweilzeit auf die Spaltung

Beispiele 8 und 9:

- 15 Ein bei der destillativen Aufarbeitung einer wässrigen Acrylsäurelösung erhaltenes Sumpfprodukt enthaltend 2 Gew.-% Wasser, 59 Gew.-% Acrylsäure und 26 Gew.-% dimere Acrylsäure wurde bei unterschiedlich langen Verweilzeiten in der vorstehend beschriebenen Vorrichtung gespalten. Der Spaltungsgrad wurde bestimmt.

20

Folgende Werte wurden für den Spaltungsgrad ermittelt:

Tabelle 3

| Temp. [°C] | p [bar] | Gewichts- verhältnis H ₂ O:Oligomer ⁰⁾ | Verweilzeit [min] | Zusammensetzung [Gew.-%] der Zusammensetzung nach der Spaltung | | | | Spaltungs- grad [%] |
|---------------|---------|--|----------------------|--|------------------|-------------------|------|---------------------------|
| | | | | H ₂ O | AA ¹⁾ | DAA ²⁾ | Rest | |
| 280 | 65 | 0,48 : 1 | 3 | 17 | 58 | 15 | 10 | 31 |
| 280 | 65 | 0,45 : 1 | 11 | 15 | 59 | 15 | 11 | 29 |

Aus der Tabelle 3 geht hervor, dass die Reaktion im wesentlichen spontan erfolgt
 5 und bereits nach drei Minuten (bei 280°C) abgeschlossen ist.

10 Beispiele 10:

Ein bei der destillativen Aufarbeitung einer wässrigen Acrylsäurelösung erhaltenes Sumpfprodukt enthaltend 0,1 Gew.-% Wasser, 60 Gew.-% Acrylsäure und 22 Gew.-% dimere Acrylsäure wurde mit Butanol als Spaltungsmittel
 15 gespalten. Der Spaltungsgrad wurde bestimmt.

Folgende Werte wurden für den Spaltungsgrad ermittelt:

Tabelle 4

| Temp. [°C] | p [bar] | Gewichts-verhältnis Butanol:Oligom. ⁰⁾ | Verweil -zeit [min] | Zusammensetzung [Gew.-%] der Zusammensetzung nach der Spaltung | | | | | Spaltungs- grad [%] |
|---------------|---------|--|---------------------------|--|------------------|------------------|-------------------|------|---------------------------|
| | | | | H ₂ O | AA ¹⁾ | BA ⁴⁾ | DAA ²⁾ | Rest | |
| 280 | 65 | 3,64 : 1 | 5,6 | 6 | 8 | 31 | 0,5 | 45,5 | 95 |

⁴⁾ BA = Butylacrylat

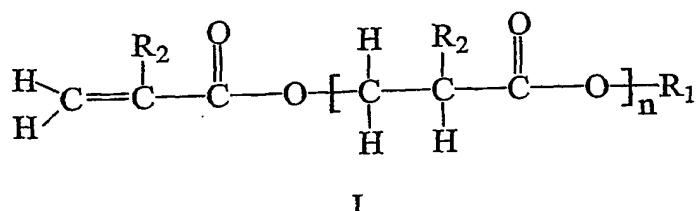
5

Aus der Tabelle 4 geht hervor, dass durch das erfundungsgemäße Spaltverfahren bereits innerhalb von etwa 5 Minuten ein Spaltungsgrad von 95% erreicht werden kann.

Patentansprüche

1. Ein Verfahren zur Spaltung eines (Meth)Acrylsäure-Oligomeren der Struktur I

5



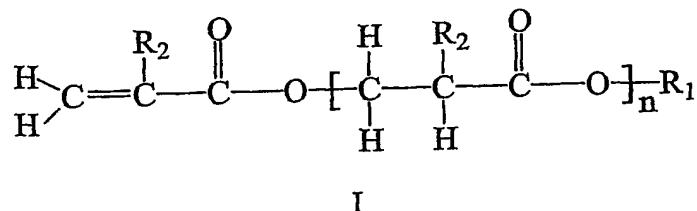
worin

- 10 R_1 ein Wasserstoffatom oder eine C_1 - bis C_{10} -Alkylgruppe ist,
 R_2 ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe ist, und
 n eine ganze Zahl in einem Bereich zwischen 1 und 200 ist,

15 wobei die (Meth)Acrylsäure-Oligomeren bei einem Druck von mindestens 1 bar auf eine Temperatur von mindestens 50°C erhitzt werden.

2. Verfahren zur Spaltung eines (Meth)Acrylsäure-Oligomeren der Struktur I

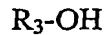
20



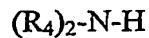
worin

- 25 R_1 ein Wasserstoffatom oder eine C_1 - bis C_{10} -Alkylgruppe ist,
 R_2 ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe ist, und
 n eine ganze Zahl in einem Bereich zwischen 1 und 200 ist,

mit einem Spaltmittel der Struktur II



5 oder der Struktur III



worin

10

R_3 ein Wasserstoffatom, eine C₁- bis C₁₂-Alkylgruppe, oder aber eine -C_xH_{2x}-OH-Gruppe ist, wobei x eine ganze Zahl in einem Bereich von 1 bis 12 ist, und

15

R₄ ein Wasserstoffatom oder eine C₁- bis C₁₂-Alkylgruppe ist, mit der Maßgabe, dass nicht beide R₄-Gruppen Wasserstoffatome sind,

20

wobei das (Meth)Acrylsäure-Oligomere mit dem Spaltmittel bei einer Temperatur von mindestens 50°C und bei einem Druck von mindestens 1 bar in Kontakt gebracht wird.

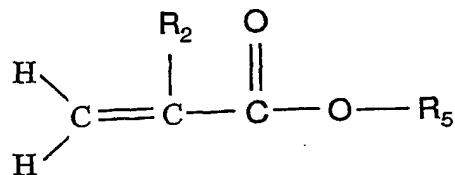
25

3. Verfahren nach Anspruch 2, wobei das Spaltmittel und das (Meth)acrylsäure-Oligomer in einem Gewichtsverhältnis Spaltmittel : (Meth)acrylsäure-Oligomer in einem Bereich von 0,01 : 1 bis 10 : 1 eingesetzt werden.

30

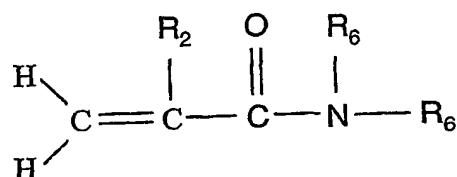
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 oder 3, wobei das Spaltmittel Wasser, Ethanol, n-Butanol oder eine Mischung aus mindestens zwei dieser Verbindungen ist.

5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei durch die Spaltung eine Verbindung der Struktur IV



oder der Struktur V

5



abgespalten wird,

10 worin

R_6 ein H-Atom oder eine C_1-C_{12} -Alkylgruppe ist, mit der Maßgabe, dass nicht beide R_6 -Gruppen Wasserstoffatome sind,

R_5 ein H-Atom, eine C_1-C_{12} -Alkylgruppe oder eine $-C_xH_{2x}-OH$ -Gruppe ist, wobei x eine ganze Zahl in einem Bereich von 1 bis 12 ist, und

15 R_2 ein H-Atom oder eine Methylgruppe ist.

20

6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die (Meth)Acrylsäure-Oligomere in Form einer Zusammensetzung eingesetzt werden, die während des Verfahrens der (Meth)Acrylsäure-Synthese umfassend die Verfahrensschritte

- i) katalytische Oxidation von C_3 - oder C_4 -Ausgangsverbindungen in der Gasphase,
- ii) Absorption oder Kondensation oder beides der gebildeten (Meth)Acrylsäure in Wasser, und
- 25 iii) Aufarbeitung der so erhaltenen wässrigen (Meth)Acrylsäurelösung durch Destillation

als Sumpfprodukt der destillativen Aufarbeitung der (Meth)Acrylsäurelösung in Verfahrensschritt iii) erhalten wird.

7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die (Meth)Acrylsäure-Oligomere in Form einer Zusammensetzung eingesetzt werden, die während des Verfahrens der (Meth)Acrylsäure-Synthese Synthese umfassend die Verfahrensschritte
- 5 I) katalytische Oxidation von C₃- oder C₄-Ausgangsverbindungen in der Gasphase,
- 10 II) Absorption oder Kondensation oder beides der gebildeten (Meth)Acrylsäure in Wasser zu einem Absorptionsprodukt,
- 15 III) gegebenenfalls Aufarbeitung der so erhaltenen wässrigen (Meth)Acrylsäurelösung durch Destillation, und
- IV) Reinigung des Absorptionsprodukts oder der durch Destillation erhaltenen, konzentrierten (Meth)Acrylsäurelösung oder beides durch Kristallisation,
- 20 als Mutterlauge bei der Reinigung durch Kristallisation in Verfahrensschritt IV) erhalten wird.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 7, wobei die (Meth)Acrylsäure-Oligomere mit dem Spaltmittel bei einer Temperatur von mindestens 250°C und bei einem Druck von mindestens 10 bar in Kontakt gebracht wird.
- 25 9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Spaltung in Gegenwart eines Katalysators erfolgt.
- 30 10. Verwendung von Verbindungen der Struktur II oder der Struktur III, wie im Anspruch 1 definiert, als Spaltmittel zur Spaltung von (Meth)Acrylsäure-Oligomeren der Struktur I bei einer Temperatur von mindestens 50°C und bei einem Druck von mindestens 1 bar.

11. Vorrichtung zur Herstellung von (Meth)Acrylsäure umfassend als fluidleitend miteinander verbundene Komponenten eine (Meth)Acrylsäure-Syntheseeinheit, einen Quenchabsorber, eine Destillationsvorrichtung und/oder eine Kristallisationsvorrichtung sowie eine (Meth)Acrylsäure-Oligomerenspaltvorrichtung, wobei die (Meth)Acrylsäure-Oligomerenspaltvorrichtung ein Spaltmittelreservoir, mindestens eine erste und eine zweite Fördereinheit, eine Mischvorrichtung, eine Heizvorrichtung, einen Spaltreaktor und mindestens eine erste bis fünfte Führung aufweist, wobei

5 (β1) die erste Fördereinheit einen Zulauf aufweist, der eine Zusammensetzung beinhaltend ein (Meth)Acrylsäure-Oligomer, wie im Anspruch 1 definiert, führt;

10 (β2) das Spaltmittelreservoir mit der zweiten Fördereinheit über eine erste Führung verbunden ist;

15 (β4) die erste und die zweite Fördereinheit mit der Mischvorrichtung über eine zweite und dritte Führung verbunden sind;

(β4) die Mischvorrichtung mit der Heizvorrichtung über eine vierte Führung verbunden ist;

20 (β5) die Heizvorrichtung mit dem Spaltreaktor über eine fünfte Führung verbunden ist.

25 12. Vorrichtung nach Anspruch 11, wobei die Zusammensetzung, die im Zulauf zur ersten Fördereinheit geführt ist, der im Anspruch 6 definierten Zusammensetzung entspricht.

13. Vorrichtung nach Anspruch 11, wobei die Zusammensetzung, die im Zulauf zur ersten Fördereinheit geführt ist, der im Anspruch 6 oder 7 definierten Zusammensetzung entspricht.

30 14. Verwendung einer Vorrichtung nach einem der Ansprüche 11 bis 13 zur Herstellung von (Meth)Acrylsäure.

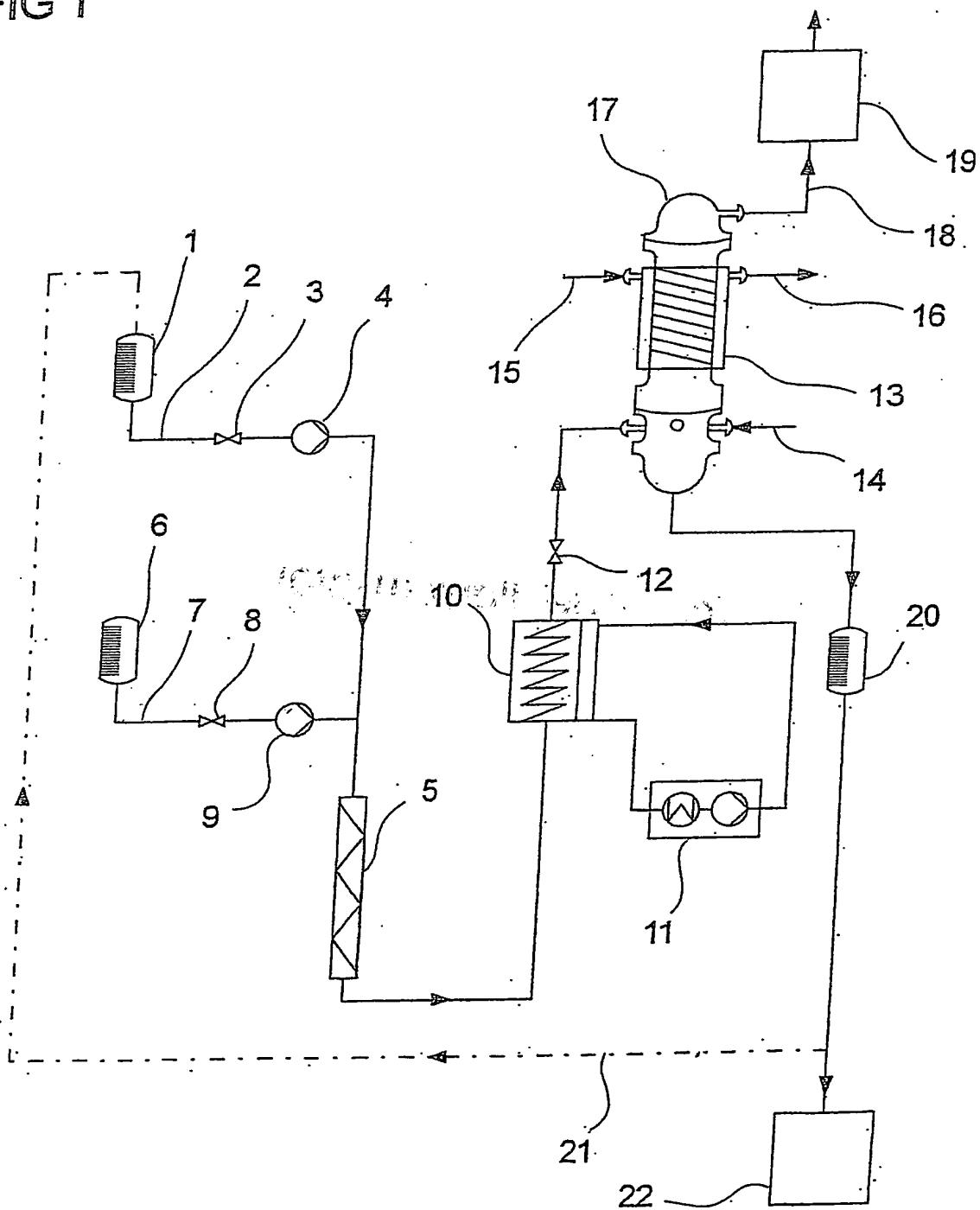
15. Verwendung von (Meth)Acrylsäure, erhältlich durch die Verwendung einer Vorrichtung nach einem der Ansprüche 11 bis 13, zur Herstellung von Fasern, Formkörpern, Filmen, Schäumen, Leder- und Papierhilfsmitteln, Detergentien sowie superabsorbierenden Polymeren oder Hygieneartikeln.

Bezugszeichenliste

- 1 Edukttank
2 Eduktleitung
5 Eduktventil
3 Eduktdruckpumpe
4 Mischvorrichtung
6 Spaltmittelreservoir
7 Spaltmittelleitung
10 Spaltmittelventil
8 Spaltmitteldruckpumpe
9 Heizvorrichtung
10 Wärmetauscher
11 Entlastungsventil
12 Kondensator, ggf. Destillationsvorrichtung
15 Schutzgaszufuhr
14 Kühlmittelzufuhr
15 Kühlmittelableitung
16 Kondensatorkopf
17 Reinproduktleitung
20 Kristallisationsvorrichtung
19 Schwersiedertank
20 Schwersiederrückführung
21 Schwersiederbeseitigung
22 Flash-Vorrichtung
25 Ableitung für die flüssige Phase P1
24 Weitere Ableitung für die gasförmige Phase
25 P2

1/3

FIG 1

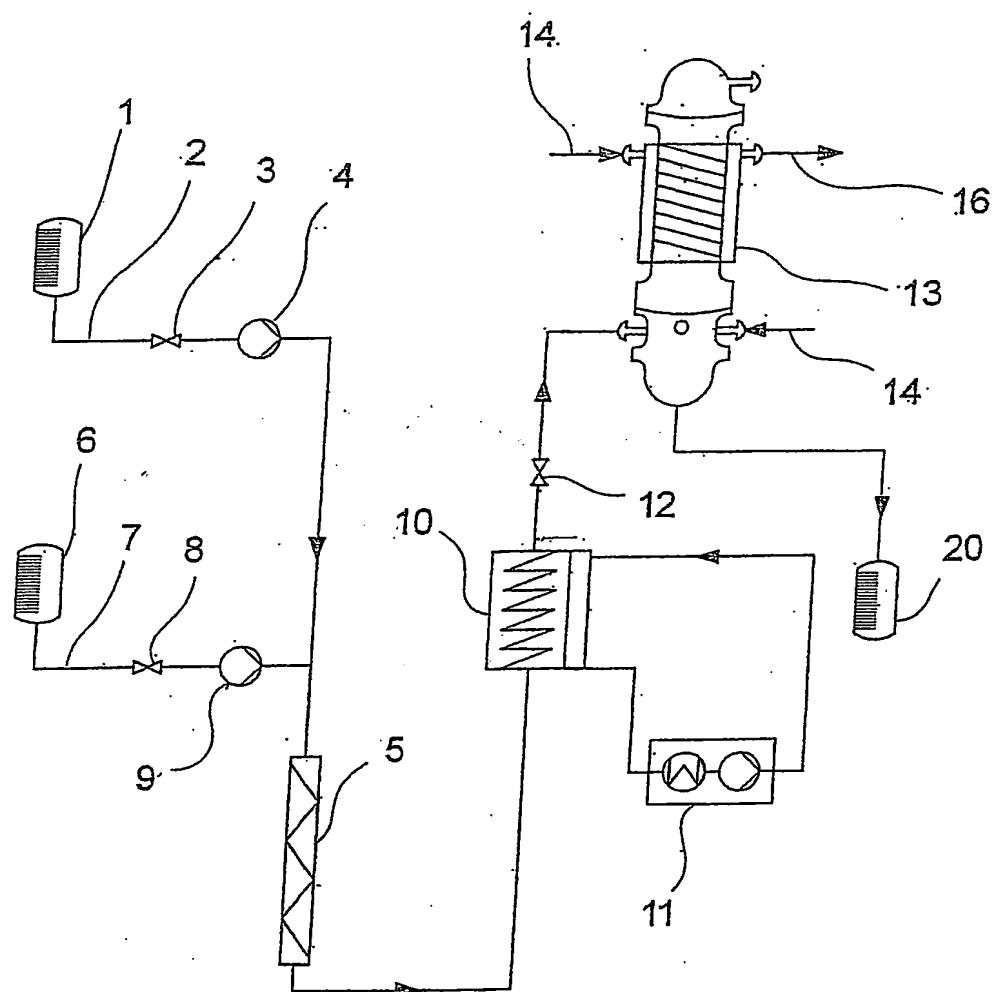


This Page Blank (uspto)



2/3

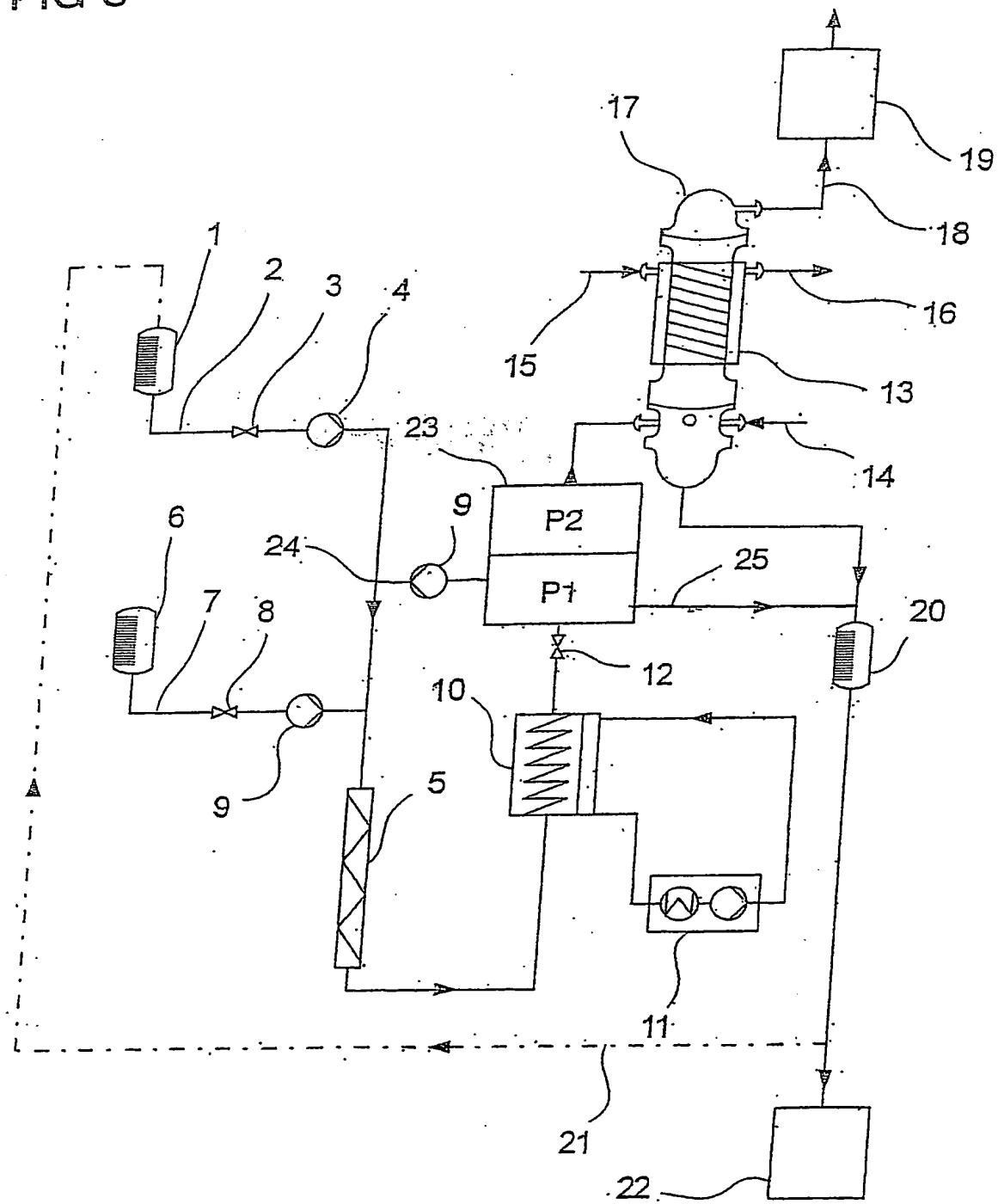
FIG 2.



This Page Blank (uspto)

3/3

FIG 3



This Page Blank (uspto)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2005/001705

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C07C51/347 C07C57/04 B01D3/14 B01J8/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C07C B01D B01J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, BEILSTEIN Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|--|-----------------------|
| X | DE 197 01 737 A1 (BASF AG, 67063 LUDWIGSHAFEN, DE) 23 July 1998 (1998-07-23) page 4, line 40 – line 59; claims 1-16 | 1-14 |
| X | PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2003, no. 12, 5 December 2003 (2003-12-05) & JP 2004 010678 A (NIPPON SHOKUBAI CO LTD), 15 January 2004 (2004-01-15) abstract | 15 |
| X | DE 29 01 783 A1 (NIPPON SHOKUBAI KAGAKU KOGYO CO.LTD; NIPPON SHOKUBAI KAGAKU KOGYO CO.,) 2 August 1979 (1979-08-02) ganzes Dokument | 11-14 |

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

13 July 2005

Date of mailing of the international search report

27/07/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Kleidernigg, O

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2005/001705

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | | Publication date |
|--|------------------|-------------------------|---------------|------------------|
| DE 19701737 | A1 23-07-1998 | AU | 6207798 A | 07-08-1998 |
| | | BR | 9806781 A | 16-05-2000 |
| | | CN | 1244189 A | 09-02-2000 |
| | | DE | 59805307 D1 | 02-10-2002 |
| | | WO | 9831656 A1 | 23-07-1998 |
| | | EP | 0956279 A1 | 17-11-1999 |
| | | JP | 2001508076 T | 19-06-2001 |
| | | US | 2001047106 A1 | 29-11-2001 |
| JP 2004010678 | A 15-01-2004 | NONE | | |
| DE 2901783 | A1 02-08-1979 | JP | 1368001 C | 11-03-1987 |
| | | JP | 54098718 A | 03-08-1979 |
| | | JP | 61035977 B | 15-08-1986 |
| | | JP | 1369204 C | 25-03-1987 |
| | | JP | 54100315 A | 08-08-1979 |
| | | JP | 61036501 B | 19-08-1986 |
| | | FR | 2415092 A1 | 17-08-1979 |
| | | GB | 2012760 A ,B | 01-08-1979 |
| | | SU | 1169528 A3 | 23-07-1985 |
| | | US | 4317926 A | 02-03-1982 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/001705

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 IPK 7 C07C51/347 C07C57/04 B01D3/14 B01J8/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 IPK 7 C07C B01D B01J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, BEILSTEIN Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|--|--------------------|
| X | DE 197 01 737 A1 (BASF AG, 67063 LUDWIGSHAFEN, DE) 23. Juli 1998 (1998-07-23) Seite 4, Zeile 40 - Zeile 59; Ansprüche 1-16 | 1-14 |
| X | PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Bd. 2003, Nr. 12, 5. Dezember 2003 (2003-12-05) & JP 2004 010678 A (NIPPON SHOKUBAI CO LTD), 15. Januar 2004 (2004-01-15) Zusammenfassung | 15 |
| X | DE 29 01 783 A1 (NIPPON SHOKUBAI KAGAKU KOGYO CO.LTD; NIPPON SHOKUBAI KAGAKU KOGYO CO.,) 2. August 1979 (1979-08-02) ganzes Dokument | 11-14 |

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kolidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

13. Juli 2005

27/07/2005

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Kleidernigg, O

INTERNATIONALES RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/001705

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | | Datum der Veröffentlichung | | Mitglied(er) der Patentfamilie | | Datum der Veröffentlichung |
|---|----|----------------------------|--|---|--|--|
| DE 19701737 | A1 | 23-07-1998 | AU BR CN DE WO EP JP US | 6207798 A 9806781 A 1244189 A 59805307 D1 9831656 A1 0956279 A1 2001508076 T 2001047106 A1 | | 07-08-1998 16-05-2000 09-02-2000 02-10-2002 23-07-1998 17-11-1999 19-06-2001 29-11-2001 |
| JP 2004010678 | A | 15-01-2004 | KEINE | | | |
| DE 2901783 | A1 | 02-08-1979 | JP JP JP JP JP JP FR GB SU US | 1368001 C 54098718 A 61035977 B 1369204 C 54100315 A 61036501 B 2415092 A1 2012760 A ,B 1169528 A3 4317926 A | | 11-03-1987 03-08-1979 15-08-1986 25-03-1987 08-08-1979 19-08-1986 17-08-1979 01-08-1979 23-07-1985 02-03-1982 |